

(5)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 07 C 103-46

C 07 C 103-66

C 07 C 103-737

C 07 C 103-52

A 01 N 5-00

A 01 N 9-20

(11)

Offenlegungsschrift 25 15 113

(21)

Aktenzeichen:

P 25 15 113.7

(22)

Anmeldetag:

7. 4. 75

(23)

Offenlegungstag:

23. 10. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

9. 4. 74 Schweiz 4998-74

7. 3. 75 Schweiz 2906-75

(54)

Bezeichnung:

Mikrobizide und wachstumsregulierende Mittel

(71)

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

(74)

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72)

Erländer:

Hubele, Adolf, Dr., Magden (Schweiz)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

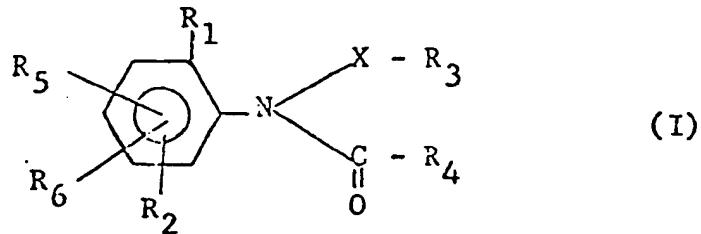
5-936C/1+2/=

Deutschland

Dr. F. Zurnstein sen. - Dr. F. Aschmann
 Dr. R. Kegel - Dr. H. P. K. - Dr. Holzbauer
 Dr. L. G. - Dr. J. - Dr. Zurnstein jun.
 Patentanwälte
 8 München 2, Bräuhäusstrasse 4

Mikrobizide und wachstumsregulierende Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der
 Formel I



worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder Halogen

R₆ Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl
 von C-Atomen der Substituenten R₁, R₂, R₅ und R₆
 im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt,

X -CH₂- oder -CH₂³,

R₃ -COOR' oder -CON(R'')₂ darstellen, wobei

R', R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff,
 Methyl oder Aethyl bedeuten und

509843/0963

R_4 ein gegebenenfalls durch Cyano (-CN) oder Rhodano (-SCN) substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl bedeuten.

ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie Mittel, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, und die Verwendung dieser Wirkstoffe als Mikrobizide und als pflanzenwachstumsregulierende Mittel.

Unter Alkyl und als Alkyl-Teil einer Alkoxy-Gruppe sind je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Aethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder n-, iso-, sec- oder tert-Butyl sowie die Pentyl- oder Hexyl-Isomeren. Als Alkenylreste sollen z.B. Vinyl, Allyl, Methylallyl, Butenyl, Methylbutenyl und ihre Isomeren verstanden werden, während die Cycloalkylreste Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl umfassen. Als Halogen kommen Fluor, Chlor, Brom oder Jod in Frage.

In der Deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2'212'268 wird in allgemeiner Form angegeben, dass N-haloacylierte Anilino-alkancarbonsäureester selektive herbizide Wirkung besitzen. Es werden jedoch nur einige N-haloacetylierte 2,6-Di-alkylanilino-essigsäuren und ihre Ester namentlich genannt und als Herbizide belegt. Hinweise auf mikrobizide, insbesondere pflanzenfungizide Wirkung werden nicht gegeben.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Verbindungen mit der deutlich abweichenden Struktur der Formel I ein für die praktischen Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobizid-Spektrum zum Schutze von Kulturpflanzen aufweisen. Kulturpflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung beispielsweise Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zuckerrüben, Soja, Erdnüsse, Obstbäume, Zierpflanzen, vor allem aber Reben, Hopfen, Gurkengewächse (Gurken, Kürbis,

509843/0963

Melonen), Solanaceen wie Kartoffeln, Tabak und Tomaten, sowie auch Bananen-, Kakao- und Naturkautschuk-Gewächse.

Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) dieser und verwandter Nutzkulturen die auftretenden Pilze eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Pilzen verschont bleiben. Die Wirkstoffe sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes (z.B. Erysiphaceae); Basidiomycetes wie vor allem Rostpilze; Fungi imperfecti (z.B. Moniliales); dann aber besonders gegen die der Klasse der Phycomycetes angehörenden Oomycetes wie Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium oder Plasmopara. Überdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Bevorzugt als Mikrobizide sind Verbindungen der Formel I, bei denen R_1 Methyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{COOR}' \end{matrix}$ besitzt, während R_4 , R_5 , R_6 und R' die

angegebene Bedeutung haben. Diese sollen Verbindungsgruppe Ia genannt werden.

Unter diesen Verbindungen der Gruppe Ia sind solche auf Grund ihrer Wirkung hervorzuheben, bei denen R' Methyl bedeutet, R_4 für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 2 - 4 C-Atomen steht und R_5 und R_6 die angegebene Bedeutung haben, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R_1, R_2, R_5 und R_6 im Phenylring die Zahl 4 nicht übersteigt.

509843/0963

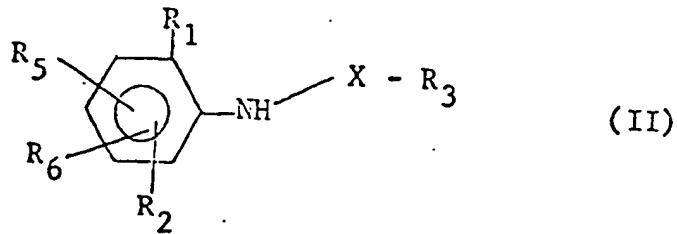
Eine andere wichtige Untergruppe von Verbindungen sind diejenigen der Formel I, worin R_2 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen und die Substituenten R_5 und R_6 Wasserstoff bedeuten, während die Substituenten $R_1, R_3, R_4, X, R', R''$ und R''' die für Formel I gegebene Bedeutung haben.

Auf speziellen Einsatzgebieten, z.B. als Beizmittel oder gegen Bodenpilze, sind ferner solche Verbindungen der Formel I oder der Untergruppe Ia sehr vorteilhaft, bei denen R_4 eine Cyanomethyl- oder Rhodanomethyl-Gruppe bedeutet.

Eine weitere, zur Pflanzenregulation bevorzugte Verbindungsgruppe sind solche der Formel I, bei denen R_1 Methyl oder Aethyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CON}(R'')(R''')$ darstellt, während R_4 , R_5 , R_6 , R'' und R''' die angegebene Bedeutung haben.

Unter Pflanzenregulation soll in erster Linie die retardierende Steuerung der natürlichen Pflanzenentwicklung verstanden werden, vornehmlich die wünschenswerte Reduktion der Pflanzengröße, insbesondere der Wuchshöhe. Diese Wuchsreduktion wird an mono- und dicotylen Pflanzen, insbesondere an Gräsern, Getreidekulturen, Soja und Zierpflanzen beobachtet.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt erfindungsgemäss beispielsweise durch Acylierung einer Verbindung der Formel II



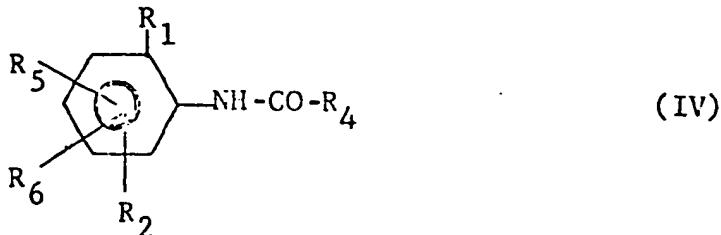
mit einer Carbonsäure der Formel III



oder ihrem Säurehalogenid, Säureanhydrid oder Ester, in Einzelfällen auch mit einem ihrer Säureamide (Umamidierung).

509843/0963

Nach einer anderen erfundungsgemässen Methode können die Verbindungen der Formel I auch aus den Acylaniliden der Formel IV



mit Butyl-Lithium oder Na-Hydrid in das entsprechende Alkalisalz überführt werden, welches dann mit einer Verbindung der Formel V



zum gewünschten Endprodukt führt, oder aus den Acylaniliden der Formel IV mit der Verbindung der Formel V in Gegenwart eines Alkalicarbonats (wie Na_2CO_3 oder K_2CO_3) als Protonenakzeptor, vorzugsweise unter Zusatz katalytischer Mengen Alkalijod (wie KJ) hergestellt werden.

In den Formeln II, III, IV und V haben R_1 bis R_6 und X die für Formel I angegebene Bedeutung, während "Hal" für ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, oder einen anderen leicht abspaltbaren Rest steht. Der Begriff "Säurehalogenid" steht vorzugsweise für das Säurechlorid oder Säurebromid.

Die Umsetzungen können in An- oder Abwesenheit von gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Es kommen beispielsweise folgende in Frage: aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xyole, Petroläther; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Aethylenchlorid, Chloroform; Aether und ätherartige Verbindungen wie Dialkyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril; N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid; wasserfreie Essigsäure, Dimethylsulfoxid, Ketone wie Methyläthylketon und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

509843/0963

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0° und 180° C, vorzugsweise zwischen 20° und 120°. In manchen Fällen ist die Verwendung von säurebindenden Mitteln bzw. Kondensationsmitteln vorteilhaft. Als solche kommen tertiäre Amine wie Trialkylamine (z.B. Triäthylamin), Pyridin und Pyridinbasen, oder anorganische Basen, wie die Oxide und Hydroxide, Hydrogencarbonate und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Natriumacetat in Betracht. Als säurebindendes Mittel kann ausserdem beim ersten Verfahren ein Ueberschuss des jeweiligen Anilinderivates der Formel II dienen.

Das von Verbindungen der Formel II ausgehende Herstellungsverfahren kann auch ohne säurebindende Mittel durchgeführt werden, wobei in einigen Fällen das Durchleiten von Stickstoff zur Verreibung des gebildeten Halogenwasserstoffs angezeigt ist. In anderen Fällen ist ein Zusatz von Dimethylformamid als Reaktionskatalysator sehr vorteilhaft.

Einzelheiten zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel II kann man den Methoden entnehmen, wie sie allgemein für die Herstellung von Anilino-alkansäureestern in folgenden Publikationsorganen angegeben werden:

J.Org. Chem. 30, 4101 (1965),
Tetrahedron 1967, 487,
Tetrahedron 1967, 493,

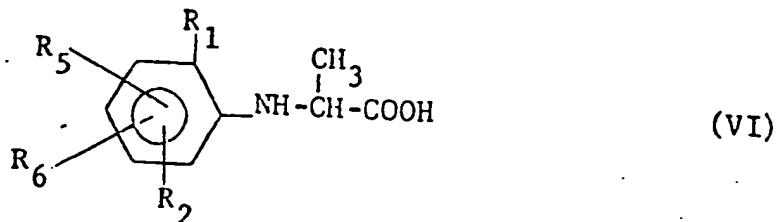
Die Verbindungen der Formel I mit der Bedeutung $X = -\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}-$ besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (*) und können auf übliche Art in optische Antipoden gespalten werden. Hierbei besitzt die enantiomere D-Form die stärkere mikrobizide Wirkung.

Im Rahmen der Erfindung sind demgemäß diejenigen Verbindungen, ihre Mittel und ihre Verwendung bevorzugt, welche sich auf die D-Konfigurationen der Formel I beziehen. Diese D-Formen besitzen bei der Messung in Aethanol oder Aceton in der Regel einen negativen Drehungswinkel.

509843/0963

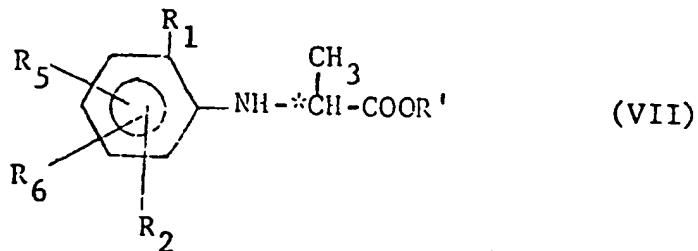
2515113

Zur Herstellung der reinen optischen D-Antipoden wird z.B. die racemische Verbindung der Formel VI



worin R_1, R_2, R_5 und R_6 die für Formel I genannte Bedeutung haben, hergestellt und dann in an sich bekannter Weise mit einer N-haltigen optisch aktiven Base zum entsprechenden Salz umgesetzt. Durch fraktionierte Kristallisation des Salzes und nachfolgende Freisetzung der mit dem optischen D-Antipoden angereicherten Säure der Formel VI und gegebenenfalls Wiederholung (auch mehrfache Wiederholung) der Salzbildung, Kristallisation und Freisetzung der α -Anilinopropionsäure der Formel VI gewinnt man stufenweise die reine D-Form. Aus dieser lässt sich dann, soweit erwünscht, auf übliche Art, z.B. in Gegenwart von HCl oder H_2SO_4 , mit Methanol oder Aethanol die optische D-Konfiguration des der Formel II zugrundeliegenden Esters herstellen, oder mit dem entsprechenden Amin der Formel $HN(R'')$ (R'') das der Formel II entsprechende Amid, vorzugsweise über das Säurehalogenid, herstellen. Als optisch aktive organische Base kommt z.B. α -Phenyläthylamin in Frage.

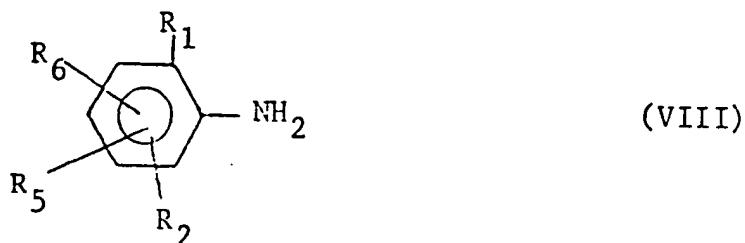
Anstelle der fraktionierten Kristallisation lässt sich die enantiomere D-Form der Formel VII



auch darstellen, wenn man die Aminogruppe im natürlich vorkommenden L-Alanin in Gegenwart von z.B. HCl oder HBr diazotiert und damit unter N_2 -Abspaltung und unter Retention der L-Konfiguration gegen Halogen austauscht, danach gegebenenfalls

509843/0963

mit Methanol oder Aethanol verestert und dann mit dem Anilin der Formel VIII



umgesetzt, wobei überwiegend Inversion zu den D-Konfigurationen der Formel VII eintritt (J.Am.Chem. Soc. 76, 6056). Sinngemäß lassen sich auch die Amide mit $R_3=\text{CON}(R'')(R''')$ auf diese Art darstellen. Unabhängig von der genannten optischen Isomerie wird in der Regel eine Atropisomerie um die Phenyl—N<—Achse in den Fällen beobachtet, wo der Phenylring mindestens in 2,6-Stellung und gleichzeitig unsymmetrisch zu dieser Achse (gegebenenfalls also auch durch die Anwesenheit zusätzlicher Substituenten) substituiert ist. Diese Erscheinung ist bedingt durch die sterische Hinderung der zusätzlich am N-Atom eingeführten Reste $-X-R_3$ und $-\text{CO}-R_4$.

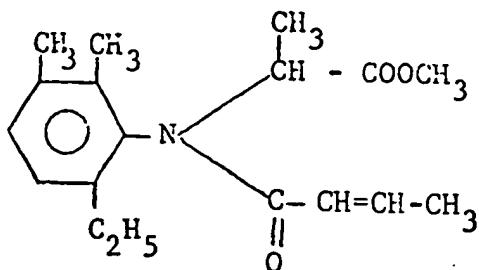
Unabhängig von der genannten optischen Isomerie kann ferner im Falle $R_4 = \text{Alkenyl}$ eine cis/trans-Isomerie an der Doppelbindung auftreten.

Sofern keine gezielte Synthese zur Isolierung reiner Isomerer durchgeführt wird, fällt normalerweise ein Produkt als Gemisch zweier optischer Isomerer, zweier Atropisomerer, zweier cis, trans-Isomerer oder als Gemisch dieser möglichen Isomeren an. Die grundsätzlich günstigere fungizide Wirkung der enantiomeren D-Form (im Vergleich zur D,L-Form oder zur L-Form) bleibt jedoch erhalten und wird nicht nennenswert durch die Atropisomerie oder die cis/trans-Isomerie beeinflusst.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken. Die Temperaturangaben beziehen sich auf Celsiusgrade. Sofern nicht anders vermerkt, ist bei der Nennung eines Wirkstoffs der Formel I, der in optisch aktiven Formen auftreten kann, stets das racemische Gemisch gemeint.

Beispiel 1

Herstellung von



(Verbindung Nr.141)

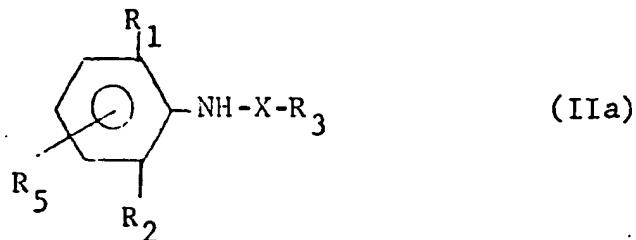
N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N- crotonoyl-2,3-dimethyl-6-aethylanilin.

- 100 g 2,3-Dimethyl-6-aethylanilin, 223 g 2-Brompropionsäuremethylester und 84 g NaHCO_3 wurden 17 Std. bei 140° gerührt, dann gekühlt, mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Diäthyläther extrahiert. Der Extrakt wurde mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Aether abgedampft. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen 2-Brompropionsäuremethylesters wurde das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert; Sdp. $88-90^\circ$ C/0,04 Torr.
- 17 g des gemäss a) erhaltenen Ester, 10,4 g Crotonsäurechlorid 2 ml Dimethylformamid und 150 ml abs. Toluol wurden eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Sdp. $128-129^\circ$ /0,03Torr.

Wenn man die reine D-Form des α -(2,3-Dimethyl-6-aethylanilino)-propionsäuremethylesters mit Crotonsäure oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate acyliert, erhält man die D-Formen der beiden cis/trans-Isomeren (Verb. 141a und 141b).

509843/0963

Auf eine zu Beispiel 1a) analoge Art werden auch die übrigen Zwischenprodukte hergestellt, darunter z.B. die folgenden der Formel IIa: (R_1 =2-Stellung)



| R_1 | R_2 | R_5 | $-X-R_3$ | Physikalische Konstante |
|-------------|-------------|----------|---------------------|--|
| CH_3 | CH_3 | H | $-CH(CH_3)-COOCH_3$ | Sdp. $98^\circ/0.8$ Torr |
| CH_3 | C_2H_5 | H | " " | Sdp. $88-90^\circ/0.01$ Torr |
| CH_3 | C_2H_5 | $5-CH_3$ | " " | Sdp. $96-99^\circ/0.03$ Torr |
| CH_3 | CH_3 | $3-CH_3$ | " " | Sdp. $83^\circ/0.03$ Torr; $145^\circ/9$ Torr |
| CH_3 | CH_3 | $4-CH_3$ | " " | Sdp. $88-90^\circ/0.04$ Torr |
| CH_3 | C_2H_5 | $3-CH_3$ | " " | Sdp. $88-90^\circ/0.04$ Torr |
| CH_3 | H | $4-CH_3$ | " " | Sdp. $95-100^\circ/0.02$ Torr |
| CH_3 | H | $5-CH_3$ | " " | Sdp. $106-108^\circ/0.1$ Torr |
| CH_3 | H | $3-CH_3$ | " " | Sdp. $146^\circ/5$ Torr |
| $isoC_3H_7$ | H | H | " " | Sdp. $110^\circ/0.2$ Torr |
| $isoC_3H_7$ | $isoC_3H_7$ | H | " " | Sdp. $105^\circ/0.5$ Torr |
| $t.C_4H_9$ | H | H | " " | Sdp. $93^\circ/0.07$ Torr |
| CH_3 | H | $4-Cl$ | " " | Sdp. $125-127^\circ/0.07$ Torr |
| CH_3 | Cl | H | " " | Sdp. $88-89^\circ/0.03$ Torr |
| CH_3 | CH_3 | $4-Br$ | " " | Smp. $31,5-32,5^\circ$ |
| CH_3 | CH_3 | $3-Br$ | " " | Smp. $46-47,5^\circ$ |
| F | H | H | " " | Sdp. $98^\circ/0.15$ Torr |
| Cl | H | H | " " | Sdp. $90-100^\circ/0.09$ Torr |
| Br | H | H | " " | Sdp. $110^\circ/0.01$ Torr |

509843/0963

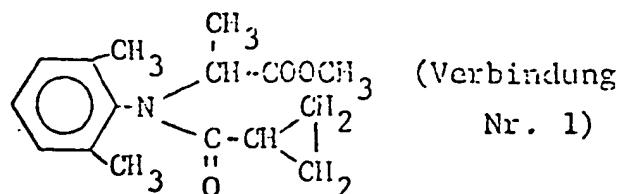
2515113

| R_1 | R_2 | R_5 | $-X-R_3$ | Physikalische Konstante |
|----------------------------------|------------------------|--|---|-------------------------|
| J | H | H | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ | Sdp. 105°/0.15Torr |
| $\text{nC}_4\text{H}_9\text{O}-$ | H | H | " " | Sdp. 132°/0.5Torr |
| CH_3 | H | $4-\text{CH}_3\text{O}-$ | " " | Sdp. 131°/0.5Torr |
| CH_3 | H | $4\text{sec.}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$ | " " | Sdp. 138°/0.15Torr |
| Cl | H | $5-\text{Cl}$ | " " | Smp. 51,5-54° |
| CH_3 | C_2H_5 | H | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CONH}_2$ | Sdp. 155-157°/0.1Torr |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CONH}_2$ | Smp. 71-73° |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H | $-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$ | Smp. 103-106° |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H | $-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | Sdp. 100-103°/0.04Torr |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H | $-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ | wachsartig |
| CH_3 | CH_3 | H | $-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$ | Smp. 89-91° |
| CH_3 | CH_3 | H | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CONH}_2$ | Smp. 102-103° |
| CH_3 | CH_3 | H | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CONICH}_3$ | Smp. 75-76° |
| CH_3 | CH_3 | H | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ | Sdp. 104-108°/0.02Torr |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H | $-\text{CH}_2-\text{CONICH}_3$ | Smp. 59-61,5° |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H | $-\text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ | Smp. 79-80° |
| CH_3 | CH_3 | H | $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ | Sdp. 155-160°/20Torr |
| CH_3 | Cl | H | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | Sdp. 110-120°/0.3Torr |
| CH_3 | C_2H_5 | H | $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ | Sdp. 168-171°/30Torr |
| CH_3 | Cl | H | $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CONICH}_3$ | Smp. 51-53° |

509843/0963

Beispiel 2

Herstellung von

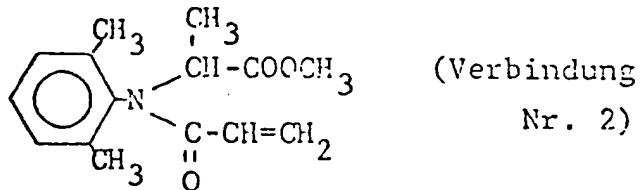


N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropylcarbonyl-2,6-dimethylanilin

51,8 g α -(2,6-Dimethylanilino)-propionsäuremethylester in 200 ml abs. Toluol wurden unter Röhren bei Raumtemperatur mit 31,3 g Cyclopropancarbonsäurechlorid in 50 ml abs. Toluol versetzt. Nach Zugabe von 2 ml Dimethylformamid wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann das Lösungsmittel und der Cyclopropancarbonsäurechlorid-Uberschuss im Vakuum abdestilliert. Durch Anreiben mit etwas Petroläther wurde das zurückgebliebene Oel zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren in Toluol-Petroläther schmolz die Verbindung Nr. 1 bei 84-87°.

Beispiel 3

Herstellung von

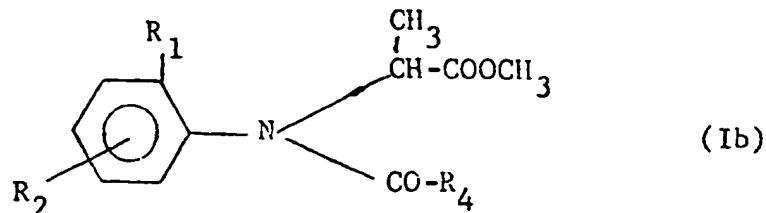


N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-vinylcarbonyl-2,6-dimethylanilin

Zu 166 g α -(2,6-Dimethylanilino)-propionsäuremethylester und 70,4 g Pyridin in 600 ml abs. Toluol wurden unter gutem Röhren bei 20° 80,6 g Acrylsäurechlorid in 150 ml abs. Toluol zugetropft. Nach 20stündigem Röhren bei Raumtemperatur wurde vom ausgeschiedenen Pyridinhydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und dann das übriggebliebene Oel im Vakuum rectifiziert; Sdp. 130-135°/0,01 Torr (Verb.Nr. 2).

509843 / 0963

Auf diese Art oder nach einer der oben angegebenen Methoden wird folgende Verbindungen der Formel Ib hergestellt:
(R₁ = 2-Stellung)



| Verb. Nr. | R ₁ | R ₂ | R ₄ | Physikalische Konstante |
|--------------|-----------------|---------------------------------|--|-----------------------------|
| 1 | CH ₃ | 6-CH ₃ | | Smp. 84-87° |
| 2 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH=CH ₂ | Smp. 130-135°/0.01Torr |
| 3 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ | Sdp. 140°/0.01 Torr |
| 4 | CH ₃ | 4-Cl | -C(CH ₃) ₃ | |
| 5 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -C(CH ₃) ₃ | Smp. 64-67° |
| 6 | CH ₃ | H | -C ₆ H ₁₃ (n) | |
| 7 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ SCN | Smp. 101-103° |
| 8 | CH ₃ | 6-C ₂ H ₅ | -C(CH ₃) ₃ | |
| 9 | Cl | 5-Cl | -CH ₂ -CN | |
| 10 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₃ | Sdp. 108-110°/0,03Torr |
| 11 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -C ₂ H ₅ | Smp. 78-80° |
| 12 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -C ₃ H ₇ (n) | Smp. 49-51° |
| 13 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -C ₃ H ₇ (iso) | Smp. 122-123° |
| 14 | CH ₃ | 6-C ₂ H ₅ | -C ₃ H ₇ (iso) | Smp. 93-95° |
| 15 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -C ₆ H ₁₃ (n) | Sdp. 140-142°/0,05Torr |
| 16 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -C ₄ H ₉ (iso) | Sdp. 138-140°/0,03 Torr. |
| 17 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -C ₅ H ₁₁ (n) | Sdp. 140°/0.25 Torr |
| 18 | CH ₃ | 3-CH ₃ | -C ₃ H ₇ (iso) | Sdp. 133°/0.4 Torr |
| 19 | CH ₃ | 3-CH ₃ | -CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ | Sdp. 136-142°/0,03Torr |

509843/0963

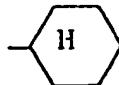
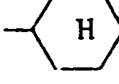
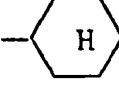
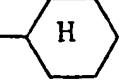
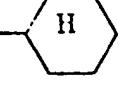
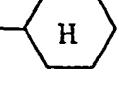
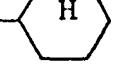
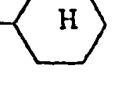
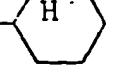
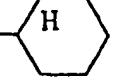
| Verb. Nr. | R ₁ | R ₂ | R ₄ | Physikalische Konstante |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------|
| 20 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ | Smp. 71-72° |
| 21 | CH ₃ | 6-Cl | -CH ₃ | Sdp. 123°/0.07 Torr |
| 22 | CH ₃ | 6-Cl | -C ₃ H ₇ (n) | Sdp. 170°/0,04 Torr |
| 23 | CH ₃ | 6-Cl | -CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ | Smp. 70-71° |
| 24 | CH ₃ | 6-C ₂ H ₅ | -CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ | Sdp. 135-136°/0,1Torr |
| 25 | CH ₃ | 6-Cl | -C ₃ H ₇ (iso) | Smp. 90-93° |
| 26 | CH ₃ | 4-CH ₃ -O- | -C ₃ H ₇ (iso) | Smp. 96-98° |
| 27 | isoC ₃ H ₇ | H | -C ₃ H ₇ (iso) | Smp. 62-64° |
| 28 | isoC ₃ H ₇ | H | -CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ | Smp. 74-76° |
| 29 | nC ₄ H ₉ -O- | H | -C ₃ H ₇ (iso) | Sdp. 152°/0,05 Torr |
| 30 | nC ₄ H ₉ -O- | H | -CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ | Sdp. 145°/0.05 Torr |
| 31 | isoC ₃ H ₇ | 6-isoC ₃ H ₇ | -C ₃ H ₇ (iso) | Sdp. 133°/0.1 Torr |
| 32 | isoC ₃ H ₇ | 6-isoC ₃ H ₇ | -CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ | Sdp. 147°/0,03 Torr |
| 33 | isoC ₃ H ₇ | 6-isoC ₃ H ₇ | -C ₅ H ₁₁ (n) | Sdp. 143°/0.03 Torr |
| 34 | CH ₃ | 4-CH ₃ -O- | -CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ | Sdp. 154°/0.6 Torr |
| 35 | F | H | -C ₃ H ₇ (iso) | Sdp. 118-122°/0,35Torr |
| 36 | F | H | -C ₄ H ₉ (iso) | Sdp. 105°/0.04 Torr |
| 37 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH=CH-CH ₃ | Smp. 80-82° |
| 38 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 118°/0.07 Torr |
| 39 | CH ₃ | 6-C ₂ H ₅ | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 130-132°/0.05Torr |
| 40 | CH ₃ | 6-C ₂ H ₅ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 128°/0.07 Torr |
| 41 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 136-138°/0,04Torr |

509843/0963

| Verb. Nr. | R ₁ | R ₂ | R ₄ | Physikalische Konstante |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------|
| 42 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 135°/0.07 Torr |
| 43 | CH ₃ | H | -CH=CH ₂ | Oel |
| 44 | CH ₃ | H | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 130°/0,05 Torr |
| 45 | CH ₃ -O- | H | -CH=CH ₂ | Sdp. 138-139°/0.02Torr |
| 46 | CH ₃ | 5-CH ₃ | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 122-123°/0.05Torr |
| 47 | CH ₃ | 5-CH ₃ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 147°/0.09 Torr |
| 48 | CH ₃ | 6-Cl | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 141°/0,03 Torr |
| 49 | CH ₃ | 6-Cl | -CH=CH-CH ₃ | Smp. 106-113° |
| 50 | CH ₃ | 4-CH ₃ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 129-131°/0,03 Torr |
| 51 | isoC ₃ H ₇ | H | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 129-131°/0.03Torr |
| 52 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CH=CH ₂ | Sdp. 143-145°/0,04Torr |
| 53 | CH ₃ | 4-CH ₃ -O- | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 148-150°/0.1Torr |
| 54 | isoC ₃ H ₇ | H | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 142°/0.3 Torr |
| 55 | CH ₃ | 3-CH ₃ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 147°/0.35 Torr |
| 56 | nC ₄ H ₉ -O- | H | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 160°/0.05 Torr |
| 57 | nC ₄ H ₉ -O- | H | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 157°/0.05 Torr |
| 58 | isoC ₃ H ₇ | 6-isoC ₃ H ₇ | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 140°/0.1 Torr |
| 59 | isoC ₃ H ₇ | 6-isoC ₃ H ₇ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 170°/0.1 Torr |
| 60 | F | H | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 125°/0.3 Torr |
| 61 | F | H | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 126-131°/0.35Torr |
| 62 | Cl | H | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 118-122°/0.05Torr |
| 63 | Br | H | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 140°/0.04 Torr |
| 64 | Br | H | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 138°/0.04 Torr |
| 65 | Cl | H | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 132°/0.01 Torr |
| 66 | CH ₃ | 6-Cl |  | Sdp. 140-142°/0.04Torr |
| 67 | CH ₃ | 4-CH ₃ |  | Sdp. 138-140°/0.05Torr |
| 68 | CH ₃ | 5-CH ₃ |  | Sdp. 137-138°/0.07Torr |

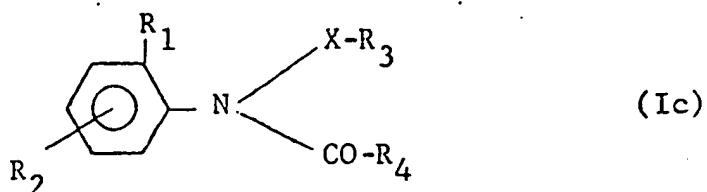
509843 / 0963

| Verb. Nr. | R ₁ | R ₂ | R ₄ | Physikalische Konstante |
|--------------|------------------------------------|---|---|----------------------------|
| 69 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ |  | Smp. 43-45° |
| 70 | CH ₃ | 6-C ₂ H ₅ |  | Smp. 71-76° |
| 71 | CH ₃ | 4-CH ₃ -O- |  | Smp. 82-83° |
| 72 | CH ₃ | 3-CH ₃ |  | Sdp. 142°/0.03 Torr |
| 73 | CH ₃ | 4-sec-C ₄ H ₉ -O- |  | Sdp. 156°/0.04 Torr |
| 74 | tert-C ₄ H ₉ | H |  | Sdp. 150-152°/0.1 Torr |
| 75 | nC ₄ H ₉ -O- | H |  | Sdp. 149-151°/0.04 Torr |
| 76 | isoC ₃ H ₇ | H |  | Sdp. 135°/0.03 Torr |
| 77 | isoC ₃ H ₇ | 6-iso-CH ₃ |  | Sdp. 138°/0.03 Torr |
| 78 | F | H |  | Sdp. 125°/0.03 Torr |
| 79 | Cl | H |  | Sdp. 140°/0.06 Torr |
| 80 | J | H |  | Sdp. 143°/0.15 Torr |
| 81 | CH ₃ | 6-CH ₃ |  | Smp. 92-96° |
| 82 | CH ₃ | 6-CH ₃ |  | Smp. 116-121° |
| 83 | CH ₃ | 6-Cl |  | Smp. 105-108° |
| 84 | CH ₃ | 6-CH ₃ |  | Smp. 138-140° |
| 85 | CH ₃ | 6-Cl |  | Smp. 129-130,5° |
| 509843/0963 | | | | |

| Ver. Nr. | R ₁ | R ₂ | R ₄ | Physikalische Konstante |
|---------------|------------------------------------|---------------------------------|---|----------------------------|
| 86 | CH ₃ | 6-C ₂ H ₅ |  | Smp. 125-127° |
| 87 | nC ₄ H ₉ -O- | H |  | Smp. 73-74,5° |
| 88 | CH ₃ | 3-CH ₃ |  | Smp. 51-54° |
| 89 | isoC ₃ H ₇ | H |  | Sdp. 145°/0.04 Torr |
| 90 | tert-C ₄ H ₉ | H |  | Sdp. 152-155°/0.06Torr |
| 91 | CH ₃ | 4-CH ₃ |  | Smp. 69-72° |
| 92 | CH ₃ | 4-CH ₃ -O- |  | wachsartig |
| 93 | F | H |  | Sdp. 132°/0.05 Torr |
| 94 | Br | H |  | Sdp. 135-145°/0.05Torr |
| 95 | Cl | H |  | Smp. 102-104° |
| 96 | CH ₃ | 4-CH ₃ | -CH ₂ -SCN | Smp. 68-72° |
| 97 | CH ₃ | 5-CH ₃ | -CH ₂ SCN | Smp. 86-88° |
| 509843 / 0963 | | | | |

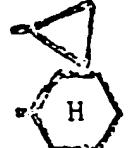
Nach Art der Beispiele 1-3 oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden auch folgende Verbindungen der Formel Ic hergestellt:

(R₁=2-Stellung)



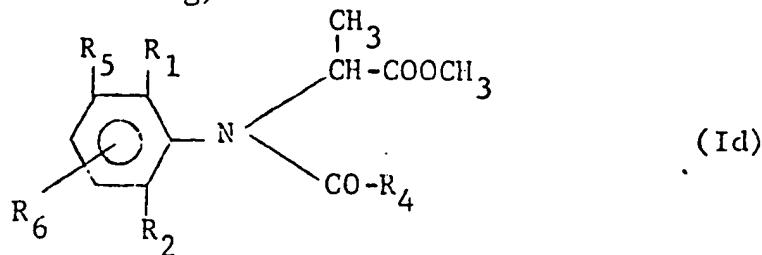
| Verb. Nr. | R ₁ | R ₂ | -X-R ₃ | R ₄ | Physikalische Konstante |
|--------------|-------------------------------|---------------------------------|--|--------------------------------------|----------------------------|
| 98 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CONH ₂ CH ₃ | | Smp. 142,5-144° |
| 99 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CONH ₂ CH ₃ | -C(CH ₃) ₃ | Smp. 175-177° |
| 100 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONH ₂ | | Smp. 140,5-143° |
| 101 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CON(CH ₃) ₂ CH ₃ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 115-120°/ 0,08Torr |
| 102 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CONHCH ₃ CH ₃ | -CH=CH-CH ₃ | Smp. 114-115° |
| 103 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CONHCH ₃ CH ₃ | | Smp. 131-134° |
| 104 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CONH ₂ CH ₃ | -CH=CH-CH ₃ | Smp. 149-150° |
| 105 | CH ₃ | 6-Cl | -CH ₂ -COOC ₂ H ₅ CH ₃ | -CH=C(CH ₃) ₂ | Sdp. 146-150° |
| 106 | CH ₃ | 6-Cl | -CH ₂ -COOC ₂ H ₅ CH ₃ | -CH=CH-CH ₃ | Smp. 88-92° |
| 107 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -COOCH ₃ | -CH=CH-CH ₃ | Smp. 55-57° |
| 108 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -COOCH ₃ | -C(CH ₃) ₃ | Smp. 72,5-73° |
| 109 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONH ₂ CH ₃ | -CH ₃ | Smp. 141-142° |
| 110 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONHCH ₃ | -CH ₃ | Smp. 123-124° |

509843 / 0963

| Verb. Nr. | R ₁ | R ₂ | -X-R ₃ | R ₄ | physikalische Konstante |
|--------------|-------------------------------|---------------------------------|--|---|-------------------------------------|
| 111 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONHCH ₃ | -C(CH ₃) ₃ | Smp. 183-184° |
| 112 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CON(CH ₃) ₂ |  | Smp. 71-74° |
| 113 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CON(CH ₃) ₂ |  | n _D ²⁰ 1.6859 |
| 114 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CON(CH ₃) ₂ | -CH ₃ | Smp. 137-139° |
| 115 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CCOCH ₃ |  | Sdp. 132-134° 0,03Torr |
| 116 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CCOCH ₃ | -C ₃ H ₇ (n) | Sdp. 167-170° 0.4 Torr |
| 117 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -COOCH ₃ | -CH ₃ | Sdp. 170°/0.5 Torr |
| 118 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CONHCH ₃ | -CH ₃ | Smp. 129-130° |
| 119 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CONHCH ₃ | -C ₃ H ₇ (n) | Smp. 63-65° |
| 120 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONH ₂ | -CH ₃ | Smp. 138° |
| 121 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CCOCH ₃ | -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ | Sdp. 130°/0.01 Torr |
| 122 | CH ₃ | 6-CH ₃ | -CH ₂ -CONHCH ₃ | -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ | Smp. 80-86° |
| 123 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONHCH ₃ | -CH=CH-CH ₃ | Smp. 107-109° |
| 124 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONH ₂ | -C ₃ H ₇ (n) | Smp. 103° |
| 125 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONHC ₂ H ₅ | -CH ₃ | Smp. 73-74° |
| 126 | C ₂ H ₅ | 6-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CONHC ₂ H ₅ | -C ₄ H ₉ (iso) | Sdp. 152°/ 0.01Torr |

509843 / 0963

Nach Art der Beispiele 1-3 oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden auch folgende Verbindungen der Formel Id hergestellt: ($R_1=2$ -Stellung)



| Verb. Nr. | R_1 | R_2 | R_5 | R_6 | R_4 | Physikalische Konstante |
|--------------|----------|----------|--------|----------|---|------------------------------|
| 127 | CH_3 | CH_3 | H | $4-CH_3$ | $-C_3H_7(n)$ | Smp. 65-66,5° |
| 128 | C_2H_5 | CH_3 | CH_3 | H | $-CH=CH-CH_3$ | Sdp. 150-152° / 0,06Torr |
| 129 | C_2H_5 | CH_3 | CH_3 | H | $-C_3H_7(n)$ | Sdp. 143-145° / 0,03Torr |
| 130 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | H | $-CH=CH-CH_3$ | Sdp. 138-140° / 0,1Torr |
| 131 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | H | $-C_3H_7(n)$ | Sdp. 130-132° / 0,04 Torr |
| 132 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | H |  | Sdp. 130-132° / 0,04Torr |
| 133 | CH_3 | CH_3 | Br | H | $-CH=CH-CH_3$ | Sdp. 155-160° |
| 134 | CH_3 | C_2H_5 | CH_3 | H | $-C_3H_7(n)$ | |
| 135 | CH_3 | CH_3 | H | $4-CH_3$ | $-CH_2-CH(CH_3)_2$ | |
| 136 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | H | $-CH_2-CH(CH_3)_2$ | |
| 137 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | $5-CH_3$ | $-CH_2-CH(CH_3)_2$ | |
| 138 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | $5-CH_3$ | $-C_3H_7(n)$ | Sdp. 174-177° / 0,04 Torr |
| 139 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | $5-CH_3$ | $-CH=CH-CH_3$ | Sdp. 184-189° / 0,03 Torr |
| 140 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | $5-CH_3$ |  | |
| 141 | CH_3 | C_2H_5 | CH_3 | H | $-CH=CH-CH_3$ | Sdp. 128-129° / 0,03 Torr |
| 142 | CH_3 | CH_3 | H | $4-CH_3$ | $-CH=CH-CH_3$ | Sdp. 138-140° / 0,1 Torr |
| 143 | CH_3 | CH_3 | H | $4-CH_3$ |  | Smp. 88,5-89,5° |

509843 / 0963

| Verb. Nr. | R ₁ | R ₂ | R ₅ | R ₆ | R ₄ | Physikalische Daten |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 144 | CH ₃ | CH ₃ | H | 4-Cl | -C ₃ H ₇ (n) | Sdp. 147-149° / 0,03 Torr |
| 145 | CH ₃ | Cl | H | 4-Cl | | Sdp. 162-165° / 0,02 Torr |
| 146 | CH ₃ | CH ₃ | H | 4-Br | | Smp. 122-123,5° |
| 147 | CH ₃ | CH ₃ | H | 4-Cl | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 152-154° / 0,04 Torr |
| 148 | CH ₃ | CH ₃ | H | 4-CH ₃ | -CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 149 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | -CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| 150 | CH ₃ | CH ₃ | H | 4-Cl | | Sdp. 172-174° / 0,02 Torr |
| 151 | CH ₃ | CH ₃ | H | 4-Br | -CH=CH-CH ₃ | Smp. 110-112° |
| 152 | CH ₃ | CH ₃ | H | 4-Br | -C ₃ H ₇ (n) | Smp. 102-105° |
| 153 | CH ₃ | Cl | H | 4-Cl | -C ₃ H ₇ (n) | Sdp. 189-193° / 0,02 Torr |
| 154 | CH ₃ | Cl | H | 4-Br | | |
| 155 | CH ₃ | Cl | H | 4-Br | -C ₃ H ₇ (n) | Sdp. 187-190° / 0,03 Torr |
| 156 | CH ₃ | Cl | H | 4-Cl | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 187-190° / 0,01 Torr |
| 157 | CH ₃ | Cl | H | 4-Br | -CH=CH-CH ₃ | Sdp. 193-195° / 0,02 Torr |

Die Verbindungen der Formel I können zur Verbreiterung ihres Wirkungsspektrums mit anderen geeigneten pestiziden oder den Pflanzenwuchs fördernden Wirkstoffen eingesetzt werden.

Als Mischkomponenten, die je nach Einsatzgebiet in Frage kommen, seien folgende bekannte Mikrobizide genannt, wobei teilweise synergistisch gesteigerte Wirkungen erzielt werden:

509843/0963

Elektronärer Schwerel
Aconitumpolysulfid
Natriumpolysulfid
Bariumpolysulfid
Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat
Calciumhypochlorit
Borsäure
Natriumtetraborat-dekahydrat (BORAX)
Zinkchlorid
Magnesiucborat
Nickelsulfat
Kaliumchromat
Bleiarsenat
Cadmiumchlorid
Cadmiumcarbonat
Kupfer(I)oxyd (KUPFEROXID)
Bordeaux-Brühe
Kupfer(II)sulfat-pentahydrat (KUPFERSULFAT)
Basisches Kupfer(II)chlorid (KUPFEROXICHLORID)
Kupfer(II)phosphat
Tribasisches Kupfer(II)sulfat (DREIBASISCHES KUPFERSULFAT)
Basisches Kupfer(II)carbonat (KUPFERCARBONAT)
Kupfer(II)-dihydrizin-sulfat
Kupferamminkomplexe
Kupfer(II)sulfat-Ammoniumcarbonat-Mischung
Kupfer(II)chlorid-basisches Kupfer(II)sulfat-Mischung
Basisches Kupfer(II)carbonat-Zinksalz-Mischung
Kupfer(II)-Zink-chromat-Komplex (KUPFER ZINK CHROMAT)
Kupfer(II)-Zink-cadmium-calcium-chromat-Komplex
Kupfer(II)Salz der Gelsäure (KUPFEROLEAT)
Kupfer(II)salze von Fettsäuren
Kupfer(II)salz der Naphthensäure
Kupfer(II)salz des δ -Hydroxychinolins
Kupfer(II)salz des 1,2-Naphthochinonoxins-(2)
Kupfer(II)salz des 3-Phenylsalicylats
Bis-(tri-n-butylzinn)oxid
Triphenylzinchydroxyd (MENTHYDROXID)
Triphenylzinnacetat (FENTINACETAT)
Bis-(tributylzinn)succinat
Quecksilber(I)chlorid (KALOMEL)
Quecksilber(I)chlorid
Quecksilber(II)oxyd
Quecksilber-Zink-chromat-Komplex
Quecksilber(II)lactat
Aethylquecksilberchlorid
2-Hydroxyäthylquecksilberacetat
Aethylquecksilberisothiocyanat
3-Aethoxypropylquecksilberbromid
Chloroethoxypropylquecksilberacetat
Methoxyäthylquecksilberchlorid
2-Methoxyäthylquecksilbersilikat
Bis-(aethylquecksilber)sulfat
Bis-(aethylquecksilber)ammoniumacetat
Aethylquecksilberacetat
2-Methoxyäthylquecksilberacetat
Aethylquecksilberphosphat
Isopropyläthylquecksilberacetat

509843 / 0963

Methylquecksilbercyanid
Methylquecksilberbenzoat
N-Cyano-N'-(ethylquecksilber)guanidin
Methylquecksilberpentachlorphenolat
Aethylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid
Methylquecksilber-8-hydroxychinolat (Ortho LH)
N-(Methylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo [2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
N-(Aethylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxield
Natriumsalz des Aethylquecksilberthiosalicylats
N-(Aethylquecksilber)-p-toluolsulfonsäureanillid
Phenylquecksilberacetat (PAS)
Phenylquecksilberpropionat
Phenylquecksilbertriäthanolammoniumlactat (PAS)
Phenylquecksilberharnstoff
N-(Phenylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo [2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
Phenylquecksilberdimethylthiocarbamat
Phenylquecksilberformamid
Phenylquecksilberchlorid
Phenylquecksilberacetat
Phenylquecksilberbenzoat
Phenylquecksilberborat
Phenylquecksilberhydroxyd
Phenylquecksilberjodid
Basisches Phenylquecksilternitrat
Phenylquecksilbermonoäthanolaminlactat
Phenylquecksilbersalicylat
Hydroxyquecksilberchlorphenol
Hydroxyquecksilbertrichlorphenol
Hydroxyquecksilbernitrophenol
N-Phenylquecksilberäthylendiamin
Phenylquecksilbermonoäthanolammoniumacetat
Pyridylquecksilberacetat
Diphenylquecksilber-8-hydroxychinolat
Quecksilber(II)-Komplex mit organische Phosphaten
Mischung von Methylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid und Methylquecksilberacetat
Mischung von Aethylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid und Aethylquecksilberacetat
Mischung von Hydroxyquecksilberchlorphenol und Hydroxyquecksilbernitrophenol
Quecksilber-Cadmium-organischer Komplex

Cadaversuccinat
Cadmium-di-n-propyl-xanthogenat
Cadmum-8-hydroxychinolat
Phenylaminocadmiunacetat
Phenylaminocadmiundi-lactat
Methylarsinsulfid
Zinkoktat
Zinkoleat
Formalin
Paraformaldehyd
Acrolein
Methylbromid
Methylisothiocyanat
Tetraiodäthylen
1,3-Dichlorpropen und verwandte chlorierte C₃-Kohlenwasserstoffe
1-Chlor-3-brompropen(i)

trans-1,4-Dibrombuten(2)
1,3-Dichlorpropen(1)
1-Chlor-2-nitro-propan
2-Chlor-1-nitropropan
Trichlornitro-ethan
Dichlortetrafluoraceton
Natrium-salz der Propiencsäure
Calcium-salz der Propiencsäure
Chlorfumarsäure-bis- γ -chloräthylester
Sorbinsäure und deren Kaliumsalz
2-Propen-1,1-diolacetat
2-Aminobutan
Dodecylguanidinacetat (dodine)
Dodecylguanidinphthalat
 α -Chloracetyl-1,3-aminopropionitril
 α -Bromoacetylvalinamid
1,2-Dichlor-1-(ethylsulfonyl)-äthylen
1,2-Dichlor-1-(butylsulfonyl)-äthylen
trans-1,2-Bis-(n-propylsulfonyl)-äthylen

p-Dichlortenzol
Hexachlortenzol (HCB)
1,2,4,5-Tetrachlor-4-nitrotenzol (TECHAZEN)
Pentachlornitrotenzol (CÜHNOZEN)
1,3,4-Trichlor-2,4,6-trinitrotenzol
Isomeres: genisch von 1,3,4-Trichlor-2,6-dinitrotenzol und 1,2,3-Trichlor-4,6-dinitrotenzol
2,4,5,6-Tetrachlorisophthalsäurenitril
2,4-Dinitrophenyl-thiocyanat
Diphenyl
O-Nitrediphenyl
1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin
Acenaphthien
2,4,6-Trichlorphenol
2,4,5-Trichlorphenol
2,4,5-Trichlorphenylacetat
2,4,5-Trichlorphenyl-chloracetat
Trichlorphenol, Zinksalz
m-Kresylacetat
2,3,4,6-Tetrachlorphenol
Pentachlorphenol (PCP)
O-Dihydroxybenzol
2,4-Dioxy-n-hexylbenzol
2-Phenylphenol
3,5-Dibromo-4-salicylaldehyd
2-Benzyl-4-chlorphenol
2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor-diphenyl-ethan (DICHLOPHEN)
2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5',6,6'-hexachlor-diphenylmethan
2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor-diphenylsulfid
2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor-diphenylsulfid
2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor-diphenylsulfid-di-Natriumsalz
4-Chlor-0-phenylphenol
1,4-Dichlor-2,5-di-ethoxybenzol (CHLOREB)
Salicylanilid
Kwatsalsalicylat
Mit Chlor oder Brom halogeniertes Trifluoromethylsalicylanilid

Bromiertes Salicylanilid
(3,5-Dimethyl-4-chlorphenoxy)-äthanol
2-(1-Methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenyl-2-methylcrotonat (BIMAPACRYL)
2-(1-Methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenylisopropylcarbonat (DINOBUTON)
2-(1-Methyl-n-heptyl)-4,6-dinitrophenylcrotonat (DINOCAP)
Methyl-2,6-dinitro-4-(1-äthyl-hexyl)phenylcarbonat + Methyl-2,6-dinitro-4-(1-propyl-pentyl)phenylcarbonat (DINOCOT)
4-Nonyl-2,6-dinitro-phenylcitryrat
S-Methyl-2-(1-methyl-n-heptyl)-4,6-dinitrophenylthiocarbonat

2,6-Dichlor-4-nitroanilin (DICHLORAN)
2-Cyanoäthyl- β -phenylcarbamat
Propynyl- β -phenylcarbamat
 α -(2-Bromacetoxy)-acetanilid

2,3,5,6-Tetrachlor-benzochinon(1,4) (CHLORANIL)
2,3-Dichlor-naphthochinon(1,4) (DICHLOX)
2-Amino-3-chlor-naphthochinon(1,4)
2-Chlor-3-acetamino-naphthochinon(1,4)
4-Methyl-2,3,5,10-tetrahydro-3,5,10-trioxo-4H-H-naphtho (1,3,-b)-1,4-triazin
2,3,6,7-Tetrachloro-4a,6a-epoxy-1,2,3,4,4a,8a-hexahydro-1,4-cethanonaphthalin-5,8-dion
Chinonoxirbenzo[1,2-d]hydrazon (BEZÜINOK)
N-(Trichlor-ethylthio)phthalimid (FOLPET)
N-(Trichlormethylthio)cyclonex-4-en-1,2-dicarboximid (CAPTAN)
N-(1,1,2,2-tetrachloräthylthio)cyclonex-4-en-1,2-dicarboximid (CAPTAFOL)
N-Methansulfonyl-N-trichlor-ethylthio-p-nitroanilin
N'-Dichlorfluormethylthio-N'-dimethyl-N'-phenylsulfamid (DICHLORFLUAMID)
S-(2-Pyridyl-1-oxyd)-S'-trichloroethyl-disulfid; Hydrochlorid

0,0,0-Triethylthiophosphat
0,0-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat
5-Amino-bis-(dimethylamido)phosphinyl-3-phenyl-1,2,4-triazol (TRIAMIPHOS)
5-Methylamino-bis-(dimethylamido)phosphinyl-3-phenyl-1,2,4-triazol
0,0-Diäthyl-0-2-pyrazinyl-phosphorothicat
0-Aethyl-S,S-diphenyl-dithiophosphat
0-Aethyl-S-benzyl-phenyldithiophosphonat
0,0-Diäthyl-S-benzyl-thiophosphat
Zinksalz der Dithiocarbazinsäure
Natrium-N-methyl-dithiocarba-at (METHAM)
Natrium-N-methoxyäthyl-dithiocarbamat
Natrium-N,N-diethyl-dithiocarbamat (DCC)
Ammonium-N,N-dimethyl-dithiocarbamat
Zink-N,N-diethyl-dithiocarbamat (ZIRAM)
Eisen-N,N-diethyl-dithiocarbamat (FERGA)
Kupfer-N,N-diethyl-dithiocarbamat
Dinatrium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (NAEBAM)
Zink-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (ZHEB)
Eisen-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
Mangan(II)-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (MNEB)
Calcium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
Ammonium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
Zink-propylen-1,2-bis-dithiocarbamat (EZINEB) (PROPINEB)
Bis (dimethylthiocarbanyl)-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
Komplex bestehend aus (MNEB) und Zinksalz (MAMCOZEB)
Tetraäthylthiuran monosulfid
Bis-(N,N-diethylthiocarbamylmerkaptio)-methylarsin
Tetramethylthiuramdisulfid (TIRAM)
509843 / 0963

Dipyrroldylthiuramdisulfid
N,N'-Bis-(dimethylamino)thiuramdisulfid
Polyäthylenthioransulfid
Komplex bestehend aus (Z1153) und polyäthylenthioramdisulfid (METIRAM)
Bis-(3,4-dichlor-2(5)-furanoyl)äther (mucochloric anhydric)
2-Methoxy- α -methyl-5-nitrofuran
5-Nitro-furfuraldoxin-(2)
5-Nitro-furfuryl-amidoxin-(2)
1-Oxy-3-acetyl-6-methyl-cyclohexen-(5)dion-(2,4) (dehydroacetic acid)

3-[-(3,5-Dimethyl-2-oxy-cyclohexyl)-2-hydroxy-äthyl]-glutarimid (cycloheximide)
Phthalimid
Pyridin-2-thiol-1-oxid- bzw. 1-Hydroxypyridin-2-thion
Zinksalz des Pyridin-2-tricli-1-oxids
Mangan(II)salz des Pyridin-2-thiol-1-oxids
S-1(I-Oxido-2-pyridyl)isothiuroniumchlorid
 α , α -bis(4-Chlorophenyl)-3-pyridinmethanol (PARIMOL)
8-Hydroxychinolin (8-HYDROXICHLORIN)
8-Hydroxychinolin-sulfat (CHLOROSUL)
Benzoyl-8-hydroxychinolin-salicylat
3-(2-Methylpiperidino)propi-3,4-dichloroenoat
6-Aethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin (ETHOXYSUIN)
N-Lauryl-isochinoliniumchlorid
9-(p-n-Hexyloxyphenyl)-10-methyl-acridiniumchlorid
9-(p-n-Hexyloxyphenyl)-10-methyl-acridinium-p-toluisulfonat
2-n-Heptadecylimidazolinsulfat (GLYDOL)
1-Hydroxy-2-ethyl-2-heptadecylimidazolidin
1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-nitroso-razol
1-p-Chlorophenyl-3,5-dimethyl-4-nitroso-razol
1-p-Sulfonylphenyl-3,5-dimethyl-4-nitroso-razol
K-(1-Picryl-2-nitropropiyl)piperazin
2-Diethylamino-6-methyl-5-n-butyl-4-hydroxy-pyrimidin
N-Dodeyl-1,4,5,5-tetrahydropyrimidin
N-Dodecyl-2-ethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin
2-n-Heptadecyltetrahydropyrimidin
1-(4-Amino-4-propyl-5-pyridinyl-methyl)-2-ethylpyridiniumchloridhydroxychlorid
2-(2'-Furyl)-benzimidazol (FLURIMAZOL)
3-Dodecyl-1-ethyl-2-phenylbenzimidazolium-ferricyanid
Methyl- β -benzimidazol-2-yl- β -(butylcarbamoyl)carbamat (BENOMYL)
2-(0-Chloranilino)-4,6-dichlor-sym.-triazin
2-Aethylamino-6-methyl-5-n-butyl-4-hydroxy pyrimidin

5-Chlor-4-phenyl-1,2-dithiol-3-on
2,3-Dicyano-1,4-dithia-3-alkachinen (DITHIANON)
2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol
4-(2-Chlorophenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon (DRAZOLON)
Thiazolidinen-4-thion-(2) (RHOZANIL)
3-(p-Chlorophenyl)-5-ethylrhedanin
3,5-Di-ethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (DAZOMET)
3,3'-Aethylen-bis-(tetrahydro-4,6-dimethyl)-2H-1,3,5-thiadiazin-2-thion (MILNEB)
3-Benzylidenazino-4-phenylthiazolin-2-thion
6-Chlor-2-thiazol-2-thio, Zinksalz
6- β -Diüethylamino- α -ethoxy-2-diethylamino-benzthiazol dihydrochlorid
Monoäthanolammonium-benzthiazol-2-thio
Laurylpyridinium-5-chlor-2-mercaptobenzthiazol

509843 / 0963

Zink- und Natriumsalze des 2-Merkaptobenzthiazols und Dimethylsithiocarbams
6-(β -Diäthylaminoäthoxy)-2-dimethylaminobenzthiazol-dihydrochlorid
3-Trichlorethylthiobenzothiazolon
3-Trichlorethylthiobenzoxazolon
3-(Trichloromethyl)-5-äthoxy-1,2,4-thiadiazol
6-Methyl-2-oxo-1,3-dithiolo[4,5-b]-chinoxalin (QUINOMETHIONAT)
2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]-chinoxalin (THIQUINOX)
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin
3,3,4,4-Tetrachlorotetrahydrothiophen-1,1-dioxid
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin-4,4-dioxid
Acetyl-trimethylammoniumbromid
 n -Alkyl(C₁₂,C₁₄,C₁₅) diethylbenzylammoniumchlorid
Alkenyl-dimethyläthylammoniumbromid
Dialkyldimethylammoniumbromid
Alkyldiethylbenzylammoniumchlorid
Alkyl C₉-C₁₅ tolylmethyltrimethylammoniumchlorid
Di-isobutylkresoxyäthoxyäthyltrimethylbenzylammoniumchlorid
p-Di-isobutylphenoxyäthoxyäthyltrimethylbenzylammoniumchlorid
Benzoyltrimethylammoniumbromid

Gliotoxin

2,4-Diguanidino-3,5,5'-trihydroxycyclohexyl 5-deoxy-2-O-(2-deoxy-2-cethylamino- α -L-glucopyranosyl)3-O-formyl- β -L-lyxopentofuranosid (STREPTOMYCIN)
7-Chlor-4,6-dimethoxycuran-3-on-2-spiro-1'-(2'-methoxy-6'-methoxyäthyl)cyclohex-2'-en-4'on (GRISEOFULVIN)
4-Dimethylamino-1,4,4 α ,5,5 α ,6,11,12 α -octahydro-3,5,5,10,12,12 α -hexahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacencarboxylic acid (OXYTETRACYCLIN)
7-Chlor-4-dimethylamino-1,4,4 α ,5,5 α ,6,11,12 α -octahydro-3,6,10,12,12 α pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacencarboxylic acid (CHLORTETRACYCLIN)
(PIKARICIN)
(LANCOMYCIN)
(PHLEOMYCIN)
(KASUGAMYCIN)
(PHYTOACTIN)
D(-)-threo-2,2-dichlor-N-[3-hydroxy- α -(hydroxymethyl)-7-p-nitrophen-äthyl]acetanid (CHLORAMPHENICOL)
Blasticidin-S-benzylanino-benzolsulfonat

N-(3-nitrophenyl)itaconimid
Phenoxyessigsäure
Natrium-p-dimethylamino-benzoldiazosulfonat
Acrolein-phenylhydrazone
2-Chloracetaldehyd(2,4-dinitrophenyl)-hydrazone
2-Chlor-3-(tolylsulfonyl)-propionitril
1-Chlor-2-phenyl-pentan-diol(4,5)-thion(3)
p-Nonylphenoxy-polyäthyleneoxyäthanol-Jod-Komplex
(α -Nitroethyl)-O-chlorbenzylthioäthylasparagin-hydrochlorid
3-(p-t-butyl-phenylsulfonyl)acrylonitril
Oktachlorcyclohexanon
Pentachlorbenzylalkohol
Pentachlorbenzylacetat
Pentachlorbenzaldehyd-cyanhydrin
2-Norcamphanmethanol
2,6-Bis-(diethylaminoethyl)-cyclohexanon
Decachloroctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclotubata[cd]-pentalen-2-on
1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanchlorid
Kohlenteer und Hochfenteer

509843 / 0963

Mischung Nickelsulfat-Maneb
Mischung Maneb-Merkaptobenzthiazol
Mischung Zineb-Merkaptobenzthiazol
Mischung Zineb-Nickel(II)-chlorid
Mischung Zinal-Nickel(II)-sulfat
Mischung Ziran-basisches Kupfersulfat
Mischung Ziran-Zink-merkaptobenzthiazol
Mischung Thiram-Cadmiumchloridhydrat
Mischung Thiram-Hydroxyquecksilberchlorphenol
Mischung Thiram-Phenylquecksilberacetat
Mischung Polyäthylen-bis-thiuransulfid-Kupferoxychlorid
Mischung Methylarsin-bis-(dimethyldithiocarbonat)-ziram-thiram
Mischung Folpet-Phenylquecksilberacetat
Mischung Dardine-Fersan-Schweifel
Mischung Dithianon-Kupferoxychlorid
Mischung Dichlone-Fersan-Schweifel
Mischung Dinecap-dinitrooctylphenol
Mischung Captan-quintozene-tribasisches Kupfersulfat
Mischung Cadmiumpropionate-Phenylquecksilberpropionate
Formaldehyd-Harnstoff-Mischung
Mischung Phenylammoniumacetylactat-Phenylquecksilberformamid
Mischung basisches Kupfersulfat-Zinksalze

509843 / 0963

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen verwendet werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungs-technik üblichen Stoffen wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Der Gehalt an Wirkstoff in handelsfähigen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 90 %.

Zur Applikation können die Verbindungen der Formel I in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen (wobei die Gewichts-Prozentangaben in Klammern vorteilhafte Mengen an Wirkstoff darstellen):

Feste Aufarbeitungsformen: Stäubemittel und Streumittel (bis zu 10 %). Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungs-granulate und Homogengranulate (1 bis 80 %);

Flüssige Aufarbeitungsformen:

- a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:
Spritzpulver (wettable powders) und Pasten
(25-90 % in der Handelspackung, 0,01 bis 15 %
in gebrauchsfertiger Lösung);
Emulsions- und Lösungskonzentrate (10 bis 50 %;
0,01 bis 15 % in gebrauchsfertiger Lösung);
- b) Lösungen (0,1 bis 20 %);

Die Wirkstoffe der Formel I vorliegender Erfindung können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

509843/0963

Stäubemittel: Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

a) 5 Teile Wirkstoff
95 Teile Talkum;

b) 2 Teile Wirkstoff
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum;

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen und können in dieser Form zur Anwendung verhübt werden.

Granulat: Zur Herstellung eines 5 %igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

5 Teile Wirkstoff
0,25 Teile Epichlorhydrin,
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
3,50 Teile Polyäthylenglykol
91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3 - 0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft. Ein derartiges Mikrogranulat wird vorteilhaft zur Bekämpfung von Bodenpilzen verwendet.

Spritzpulver: Zur Herstellung eines a) 70 %igen b) 40 %igen c) und d) 25 %igen e) 10 %igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

a) 70 Teile Wirkstoff
5 Teile Natriumdibutylnaphthylsulfonat,
3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,
509843/0963

10 Teile Kaolin,
12 Teile Champagne-Kreide;

b) 40 Teile Wirkstoff
5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
1 Teil Dibutylnaphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
54 Teile Kieselsäure;

c) 25 Teile Wirkstoff
4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
19,5 Teile Kieselsäure,
19,5 Teile Champagne-Kreide,
28,1 Teile Kaolin;

d) 25 Teile Wirkstoff
2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthilen-äthanol,
1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,
16,5 Teile Kieselgur,
46 Teile Kaolin;

e) 10 Teile Wirkstoff
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten
Fettalkoholsulfäten,
5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,
82 Teile Kaolin;

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlags-
stoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und
Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher
Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu
Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen und
insbesondere zur Blattapplikation verwenden lassen.

509843/0953

Emulgierbare Konzentrate: Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

25 Teile Wirkstoff
2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,
5 Teile Dimethylformamid,
57,5 Teile Xylol.

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden, die besonders zur Blattapplikation geeignet sind.

Beispiel 4

Wirkung gegen Phytophthora infestans auf Solanum lycopersicum (=Tomaten).

Ia) Residual-präventive Wirkung

Solanum lycopersicum- Pflanzen der Sorte "Roter Gnom" werden nach 3-wöchiger Anzucht nach dem Besprühen mit einer 0,05 % Aktivsubstanz enthaltenden Brühe (hergestellt aus der zu einem Spritzpulver aufgearbeiteten Wirksubstanz) und deren Antrocknen mit einer Zoosporensuspension von Phytophthora infestans infiziert. Sie bleiben dann während 6 Tagen in einer Klimakammer bei 18 bis 20° und hoher Luftfeuchtigkeit, die mittels eines künstlichen Sprühnebels erzeugt wird. Nach dieser Zeit zeigen sich typische Blattflecken. Ihre Anzahl und Grösse sind der Bewertungsmassstab für die geprüfte Substanz.

Ib) Kurative Wirkung

Tomatenpflanzen der Sorte "Roter Gnom" werden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer Zoosporensuspension des Pilzes besprüht und in einer Kabine bei 18 bis 20° und gesättigter Luftfeuchtigkeit inkubiert. Unterbruch der Befeuchtung nach 24 Stunden. Nach dem Abtrocknen der Pflanzen werden diese mit einer Brühe besprüht, die die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz in einer Konzentration von 0,05 % enthält. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen wieder in der Feuchtkabine während 4 Tagen aufgestellt. Anzahl und Grösse der nach dieser Zeit auftretenden typischen Blattflecken sind der Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

II) Präventiv-Systemische Wirkung

Die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz wird in einer Konzentration von 0,05 % (bezogen auf das Bodenvolumen) auf die Bodenoberfläche von drei Wochen alten eingetopften Tomatenpflanzen der Sorte "Roter Gnom" gegeben. Nach dreitägiger Wartezeit wird die Blattunterseite der Pflanzen mit einer Zoosporensuspension von Phytophthora infestans besprüht. Sie werden dann 5 Tage in einer Sprühkabine bei 18 bis 20° und gesättigter Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach dieser Zeit bilden sich typische Blattflecken, deren Anzahl und Grösse zur Bewertung der Wirksamkeit der geprüften Substanzen dienen.

In diesen drei Versuchen zeigen die Verbindungen der Formel I starke blattfungizide Wirkung. Bei Applikation der Verbindungen der Untergruppe Ia mit R' = Methyl wird ein Pilzbefall von unter 20 % (Durchschnittswerte) beobachtet. Mit den Verbindungen Nr. 1, 2, 7, 12, 22, 37, 39, 49, 66, 81, 101, 102, 103, 119, 127, 130, 131, 132, 138, 139, 140, 141, 142, 144, 148 und anderen wird der Pilzbefall fast vollständig gehemmt (0-5 %).

509843/0963

Beispiel 5

Wirkung gegen *Plasmopara viticola* (Bert. et Curt.) (Berl. et DeToni) auf Reben

a) Residual-präventive Wirkung

Im Gewächshaus wurden Rebenstecklinge der Sorte "Chasselas" herangezogen. Im 10-Blatt-Stadium wurden 3 Pflanzen mit einer aus der als Spritzpulver formulierten Wirksubstanz hergestellten Brühe (0,05 % Wirkstoff) besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen auf der Blattunterseite mit der Sporensuspension des Pilzes gleichmässig infiziert. Die Pflanzen wurden anschliessend während 8 Tagen in einer Feuchtkammer gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich deutliche Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

b) Kurative Wirkung

Rebenstecklinge der Sorte "Chasselas" wurden im Gewächshaus herangezogen und im 10-Blatt-Stadium mit einer Sporensuspension von *Plasmopara viticola* an der Blattunterseite infiziert. Nach 24 Std. Aufenthalt in der Feuchtkabine wurden die Pflanzen mit einer 0,05igen Wirkstoffbrühe besprüht, die aus einem Spritzpulver des Wirkstoffs hergestellt worden war. Anschliessend wurden die Pflanzen 7 Tage weiterhin in der Feuchtkabine gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich die Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

509843/0963

Die Verbindungen der Formel I zeigten starke blattfungizide Wirkungen in diesen beiden Versuchen. Mit den Verbindungen der Untergruppe Ia ($R' = \text{Methyl}$) wurde der Pilzbefall durchweg auf unter 20 % reduziert, teilweise, wie z.B. bei den Verbindungen Nr. 1, 2, 7, 10, 12, 13, 22, 37, 39, 40, 48, 49, 66, 81, 82, 150, 127, 128, 130, 131, 132, 136, 142, 143 und anderen trat fast kein Befall auf (0-5%).

Beispiel 6

Wirkung gegen *Erysiphe graminis* auf *Hordeum vulgare* (Gerste)

Residual-protective Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,05 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22° C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Ein Teil der Verbindungen der Formel I, z.B. die Verbindungen Nr. 33, 34, 50, 56, 57, 58, 69, 73, 74 und andere zeigen in diesem Test eine Reduktion des Pilzbefalls auf < 20 %.

Beispiel 7

Wirkung gegen *Pythium debaryanum* an *Beta vulgaris* (Zuckerrübe)

a) Wirkung nach Bodenapplikation

Der Pilz wird auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wird in Blumentöpfe abgefüllt und mit Zuckerrübensamen besät. Gleich nach der Aussaat werden die als Spritzpulver formulierten Versuchspräparate als wässrige Suspensionen über die Erde gegossen (20 ppm Wirkstoff bezogen auf das Erdvolumen).

509843/0963

Die Töpfe werden darauf während 2-3 Wochen im Gewächshaus bei 20-24° C aufgestellt. Die Erde wird dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmäßig feucht gehalten. Bei der Auswertung der Tests wird der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

b) Wirkung nach Beizapplikation

Der Pilz wird auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wird in Blumentöpfe abgefüllt, und mit Zuckerrübensamen besät, die mit den als Beizpulver formulierten Versuchspräparaten gebeizt worden sind (1000 ppm Wirkstoff bezogen auf das Samengewicht). Die besäten Töpfe werden während 2-3 Wochen im Gewächshaus bei 20-24° C aufgestellt. Die Erde wird dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmäßig feucht gehalten.

Bei der Auswertung wird der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

Nach der Behandlung mit den Wirkstoffen der Formel I liefen, sowohl unter den Testbedingungen a) wie b) mehr als 85 % der Zuckerrübenpflanzen auf und hatten ein gesundes Aussehen. Bei der unbehandelten Kontrolle liefen weniger als 20 % Pflanzen mit zum Teil kränklichem Aussehen auf.

Beispiel 8

Wuchshemmung an Gräsern

Auf einem etablierten Freiland-Rasen bestehend aus den Gräsern *Lolium perenne*, *Poa pratensis* und *Festuca rubra* wurden Parzellen von 3 m² Grösse zwei Tage nach dem ersten Schnitt im Frühjahr mit wässrigen Zubereitungen eines Wirkstoffs der Formel I besprüht. Die eingesetzte Wirkstoffmenge betrug umgerechnet 5 kg AS/pro Hektar. Unbehandelte Parzellen wurden als Kontrollen belassen. 6 Wochen nach der Applikation wurde die mittlere

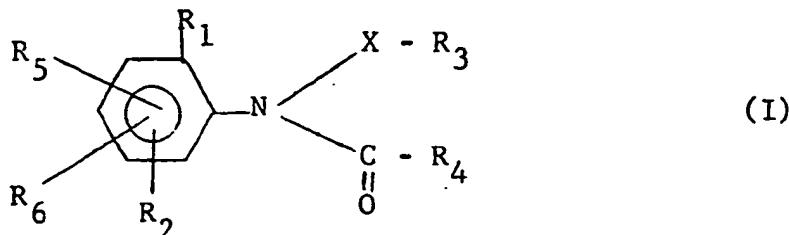
509843/0963

Wuchshöhe der Gräser in behandelten und unbehandelten Parzellen ermittelt. Die mit den Wirkstoffen behandelte Grasnarbe war gleichmässig kompakt und hatte ein gesundes Aussehen. Insbesondere Wirkstoffe der Formel I, worin $-X-R_3$ den für Formel I definierten Rest $-CO-N(R'')(R''')$ bedeutet, zeigten starke oder fast vollständige Wuchshemmung.

509843/0963

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,
R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,
R₅ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder Halogen
R₆ Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl
von C-Atomen der Substituenten R₁, R₂, R₅ und R₆
im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt,
X -CH₂ oder -CH³,

R₃ -COOR' oder -CON $\begin{array}{c} R'' \\ \backslash \\ \text{CON} \\ / \\ R''' \end{array}$ darstellen, wobei

R', R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff,
Methyl oder Aethyl bedeuten und

R₄ ein gegebenenfalls durch Cyano oder Rhodano
substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder C₃-C₇-
Cycloalkyl bedeuten.

2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, bei
denen R₁ Methyl bedeutet, R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe
steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, -X-R₃ die
Gruppierung -CH³-COOR' darstellt, während R₄, R₅, R₆ und R' die
angegebene Bedeutung haben.

3. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 2, bei denen R' Methyl bedeutet, R₄ für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 2-4 C - Atomen steht und R₅ und R₆ die angegebene Bedeutung haben, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R₁, R₂, R₅ und R₆ im Phenylring die Zahl 4 nicht übersteigt.

4. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder Halogen und die Substituenten R₅ und R₆ Wasserstoff bedeuten, während die Substituenten R₁, R₃, R₄, X, R', R'' und R''' die für Formel I gegebene Bedeutung haben.

5. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, bei denen R₄ eine Cyanomethyl- oder Rhodanomethyl-Gruppe bedeutet.

6. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, bei denen R₁ Methyl oder Aethyl bedeutet, R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, -X-R₃ die Gruppierung -CH₂-CON(R'')(R''') darstellt, während R₄, R₅, R₆, R'' und R''' die angegebene Bedeutung haben.

7. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-rhodanoacetyl-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.

8. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropanoyl-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.

9. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-acryloyl-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.

10. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.

11. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2-methyl-6-äthylanilin gemäss Anspruch 1.

509843/0963

12. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropanoyl-2-methyl-6-chloranilin gemäss Anspruch 1.

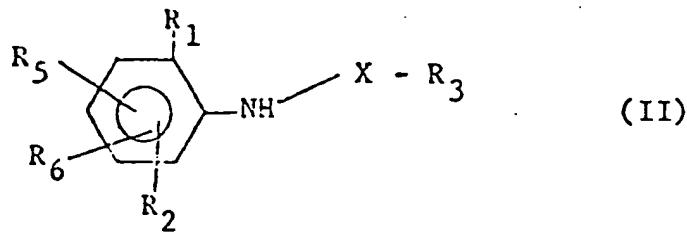
13. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2-methyl-6-chloranilin gemäss Anspruch 1.

14. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-butyryl-2-methyl-6-chloranilin gemäss Anspruch 1.

15. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(3"-methyl-butyryl)-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.

16. Die D-Konfigurationen der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1.

17. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I des Anspruchs 1, gekennzeichnet durch Acylierung einer Verbindung der Formel II



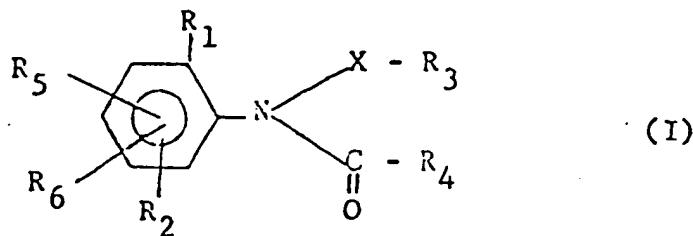
mit einer Carbonsäure der Formel III



oder ihrem Säurehalogenid, Säureanhydrid, Säureamid oder Ester.

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, gekennzeichnet durch Acylierung mit dem entsprechenden Säurechlorid oder Säurebromid in einem Temperaturbereich von 0° bis 180° C.

19. Mikrobizides und das Pflanzenwachstum regulierendes Mittel
enthaltend als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I



worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder Halogen

R₆ Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl
von C-Atomen der Substituenten R₁, R₂, R₅ und R₆
im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt,

X -CH₂- oder -CH³-

R₃ -COOR' oder -CON(R'')₂ darstellen, wobei

R', R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff,
Methyl oder Aethyl bedeuten und

R₄ ein gegebenenfalls durch Cyano oder Rhodano
substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder C₃-C₇-
Cycloalkyl bedeuten, zusammen mit geeigneten Trägerstoffen
und gegebenenfalls weiteren applikationsfördernden Zusätzen.

20. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der
Formel I, bei der R₁ Methyl bedeutet, R₂ in ortho-Position zur
Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, -X-R₃
die Gruppierung -CH³-COOR' darstellt, während R₄, R₅, R₆ und R' die
angegebene Bedeutung haben.

21. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R' Methyl bedeutet, R₄ für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 2-4 C-Atomen steht und R₅ und R₆ die angegebene Bedeutung haben, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R₁, R₂, R₅ und R₆ im Phenylring die Zahl 4 nicht übersteigt.

22. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder Halogen und die Substituenten R₅ und R₆ Wasserstoff bedeuten, während die Substituenten R₁, R₃, R₄, X, R', R'' und R''' die für Formel I gegebene Bedeutung haben.

23. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R₄ eine Cyanomethyl- oder eine Rhodanomethyl-Gruppe bedeutet.

24. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R₁ Methyl oder Aethyl bedeutet, R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, -X-R₃ die Gruppierung -CH₂-CON(R')(R''') darstellt, während R₄, R₅, R₆, R'' und R''' die angegebene Bedeutung haben.

25. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I in der D-Konfiguration.

26. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-rhodanoacetyl-2,6-dimethylanilin.

27. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropanoyl-2,6-dimethylanilin.

28. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-acryloyl-2,6-dimethylanilin.

29. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2,6-dimethylanilin.

509843/0963

30. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2-methyl-6-äthylanilin.

31. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropanoyl-2-methyl-6-chloranilin.

32. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2-methyl-6-chloranilin.

33. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-butyryl-2-methyl-6-chloranilin.

34. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(3"-methyl-butyryl)-2,6-dimethylanilin.

35. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I in der D-Konfiguration.

36. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Bekämpfung phytopathogener Pilze.

37. Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 6 zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

THIS PAGE BLANK (USPTO)